



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

## (12) Offenlegungsschrift

(10) DE 100 33 978 A 1

(51) Int. Cl. 7:

D 21 H 11/20

DE 100 33 978 A 1

- (21) Aktenzeichen: 100 33 978.6  
 (22) Anmeldetag: 13. 7. 2000  
 (23) Offenlegungstag: 24. 1. 2002

## (71) Anmelder:

Voith Paper Patent GmbH, 89522 Heidenheim, DE

## (74) Vertreter:

Manitz, Finsterwald &amp; Partner GbR, 80336 München

## (72) Erfinder:

Rheims, Jörg, Dr., 89518 Heidenheim, DE; Heise, Oliver, Menasha, Wis., US; Dölle, Klaus, Menasha, Wis., US; Witek, Werner, Appleton, Wis., US

## (56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	43 11 505 C2
US	56 79 220
US	56 65 205

KLUNGNESS, J.H., et.al.: Fiber Loading: Progress Report. In: Recycling Symposium Proceedings (TAPPI), S.283-290, AN 94:3519 PAPERCHEM2;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

## (34) Verfahren sowie Vorrichtung zum Beladen von Fasern mit Calciumcarbonat

(57) Bei einem Verfahren sowie einer Vorrichtung zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat wird der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt und die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt. Die Reaktoren können in Reihe und/oder parallel geschaltet sein.

DE 100 33 978 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion. Sie betrifft ferner eine Vorrichtung der im Oberbegriff des Anspruchs 12 angegebenen Art.
- [0002] Faserstoffsuspensionen der eingangs genannten Art dienen insbesondere der Papier- und/oder Kartonherstellung. Der insbesondere auch aus ökonomischen und ökologischen Gründen erforderliche schonende Umgang mit Rohstoffressourcen äußert sich bei der Papierherstellung in zunehmend niedrigeren Flächengewichten der Papierbahn sowie im teilweisen Ersatz des Faserstoffes durch Füllstoffe. Werden kostengünstigere Rohstoffe eingesetzt, so soll die Papierqualität zumindest beibehalten werden. Hierbei spielen unter anderem die Festigkeit, die optischen Eigenschaften sowie die Verarbeitbarkeit des Endproduktes eine entscheidende Rolle.
- [0003] Ziel der Erfindung ist es, das Verfahren sowie die Vorrichtung der eingangs genannten Art insbesondere im Hinblick auf ein möglichst optimales Reaktionsgleichgewicht, eine möglichst optimale Reaktionsgeschwindigkeit und eine möglichst optimale Flexibilität der Produktionsleistung weiterzubilden.
- [0004] Hinsichtlich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt wird und daß die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird.
- [0005] Aufgrund dieser Ausbildung wird der dem Beladen zugrundeliegende chemische Prozeß in mehrere kleine Prozesse aufgeteilt, wodurch ein optimales Reaktionsgleichgewicht, eine optimale Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine optimale Flexibilität der Produktionsleistung erzielt wird. Dies ermöglicht eine gezielte und optimale Prüfung von Teilreaktionen, eine Zu- und/oder Abschaltung von Teilreaktoren und eine Variation der Betriebsparameter in den Teilreaktoren.
- [0006] Bei dem Beladen der Fasern wird Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen eingelagert, indem dem feuchten Fasermaterial Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid zugesetzt wird, wobei zumindest ein Teil davon sich mit dem Wasser der Faserstoffmenge assoziieren kann. Das so behandelte Fasermaterial wird dann mit dem reinen Kohlendioxid oder mit dem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt.
- [0007] Dabei kann der Begriff "benetzte Faseroberflächen" alle benetzten Oberflächen der einzelnen Fasern umfassen. Damit ist insbesondere auch der Fall mit erfaßt, bei dem die Fasern sowohl an ihrer Außenfläche als auch in ihrem Innern (Lumen) mit Calciumcarbonat beladen werden.
- [0008] Demnach werden die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat beladen, wobei die Anlagerung an die benetzten Faseroberflächen durch einen sog. "Fiber Loading™"-Prozeß erfolgt, wie er als solcher in der US-A- 5 223 090 beschrieben ist. In diesem "Fiber Loading™"-Prozeß reagiert das Kohlendioxid mit dem Calciumhydroxid zu Wasser und Calciumcarbonat.
- [0009] Bei einer zweckmäßigen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zumindest ein Teil der Reaktoren in Reihe geschaltet. Aus einem großen Reaktionsvolumen werden mehrere kleinere Reaktionsvolumina geschaffen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird und entsprechend die Kontaktflächen der Reaktanden vergrößert werden. Weiterhin kann in vorteilhafter Weise sowohl (Kristallisierungs-)Prozeß gezielt beeinflußt werden als auch die Parameter für einen optimalen Reaktionsverlauf angepaßt werden.
- [0010] Bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist zumindest ein Teil der Reaktoren parallel geschaltet. Damit ergibt sich außer den bereits genannten Vorteilen eine optimale Anpassungsmöglichkeit der Produktionsleistung.
- [0011] In bestimmten Fällen ist auch eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren von Vorteil. Dabei kann der Parallel-Anteil auf den erforderlichen Produktionsbereich abgestimmt werden.
- [0012] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.
- [0013] Im übrigen kann bei dem Beladen der Fasern mit Calciumcarbonat so vorgegangen werden, wie dies in der US-A-5 223 090 beschrieben ist. Der Inhalt dieser Druckschrift wird hiermit durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen.
- [0014] Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist entsprechend dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrere Reaktoren umfaßt, in denen die mit Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid oder mit einem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagbar ist.
- [0015] Vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den Unteransprüchen angegeben.
- [0016] Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.
- [0017] Die einzige Figur der Zeichnung zeigt in schematischer Darstellung eine rein beispielhafte Ausführungsform einer Vorrichtung 10 zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Entsprechend dient diese Vorrichtung 10 der Anlagerung von Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials. Dabei kann dieses Beladen der Fasern insbesondere entsprechend dem zuvor genannten "Fiber Loading™"-Prozeß erfolgen.
- [0018] Die Vorrichtung 10 umfaßt mehrere Reaktoren 12<sub>i</sub>, in der die mit Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und/oder Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) oder mit einem Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) enthaltenden Medium beaufschlagbar ist. Dabei können die Reaktoren 12<sub>i</sub> in Reihe und/oder parallel geschaltet sein. Es ist somit eine Reihenschaltung, eine Parallelschaltung oder eine Kombination aus einer solchen Reihen- und Parallelschaltung der Reaktoren 12<sub>i</sub> möglich.
- [0019] Vor und/oder nach und/oder in der Gruppe von Reaktoren 12<sub>i</sub> kann jeweils ein Fluffer 14 vorgesehen sein, in dem das Fasermaterial der Faserstoffsuspension mit dem Ziel gespalten wird, die spezifische Oberfläche des Fasermaterials derart zu vergrößern, daß die Zugänglichkeit für die Edukte an die Fasermaterialoberfläche optimiert wird.
- [0020] Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist der erste Fluffer 14 zwischen einem Refiner 16 und wenigstens

einem Reaktor 12<sub>i</sub> vorgesehen. Alternativ oder zusätzlich ist es beispielsweise auch möglich, einen solchen Fluffer 14 zwischen dem wenigstens einen Reaktor 12<sub>i</sub> und einem Tank 18 vorzusehen. Beim vorliegenden Ausführungsbeispiel folgt auf den Tank 18 wieder ein Refiner 20, wonach es zur Papiermaschine PM geht.

[0022] Über eine Druckminderungseinrichtung 38 kann das entsprechend vorbehandelte Fasermaterial 26 dann kontinuierlich oder diskontinuierlich einem oder mehreren der weiteren Aufbereitung dienenden Stoffaufläufen der betreffenden Papiermaschine 40 zugeführt werden. Die Druckminderungseinrichtung 38 kann beispielsweise ein Ventil, insbesondere Drehventil, eine Zellradschnecke, eine sektionierte Schleuse, einen Tank, eine Entspannungsvorrichtung, z. B. eine Düse oder Turbine, und/oder dergleichen umfassen. 5

[0023] Auch die weiteren in der Figur noch enthaltenen Angaben sind rein beispielhaft.

[0024] Beispielsweise mittels dieser Vorrichtung 10 kann somit eine Anlagerung von Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials erfolgen, wobei dieses Beladen der Fasern insbesondere wieder entsprechend dem zuvor genannten "Fiber Loading™"-Prozeß erfolgen kann. 10

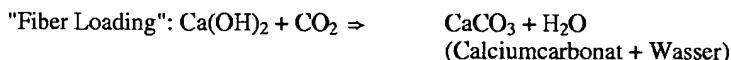
[0025] Dabei kann dem Fasermaterial das Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid (gelöschter Kalk) enthaltende Medium insbesondere so zugesetzt werden, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial, d. h. zwischen den Fasern, in den Hohlfasern und in deren Wänden, vorhandenen Wasser assoziieren kann, wobei sich die folgende chemische Reaktion einstellt: 15



20

[0026] In einem jeweiligen Reaktor wird das Fasermaterial dann derart mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) beaufschlagt, daß Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) an die benetzten Faseroberflächen weitestgehend angelagert wird. Dabei stellt sich die folgende chemische Reaktion ein:

25



[0027] Unabhängig von der jeweiligen Art der betreffenden Vorrichtung sind hinsichtlich einer weiteren Optimierung des Beladungsvorgangs einzeln oder in beliebiger Kombination auch die folgenden Maßnahmen oder Merkmale von Vorteil: 30

[0028] Zur Überwachung und/oder Regelung der chemischen Reaktion kann der pH-Wert der Faserstoffsuspension gemessen werden. Dabei ist der pH-Wert vorzugsweise in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 einstellbar.

[0029] Der Aschegehalt der Faserstoffsuspension ist beispielsweise in einem Bereich von etwa 1% bis etwa 70% regelbar. 35

[0030] Das Kohlendioxid kann insbesondere gasförmig zugeführt werden. Die Temperatur des zugeführten Kohlendioxids ist zweckmäßigerweise in einem Bereich von etwa -10° bis etwa 250°C einstellbar.

[0031] Es ist beispielsweise eine Druckregelung im Bereich von 0,1 bar bis 20 bar möglich.

[0032] Als Indikatoren für die Regelung der chemischen Reaktion können beispielsweise optische Eigenschaften, beispielsweise Weisse (Brightness), Helligkeit, Opazität, Farbort, Lichtstreuungskoeffizient, herangezogen werden. 40

[0033] Grundsätzlich ist es auch möglich, bei der Regelung der chemischen Reaktion als Regelgröße den pH-Wert, den Ascheanteil und/oder den Anteil an Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) heranzuziehen.

[0034] In den in der Fig. 1 mit "VD" bezeichneten Bereichen ist beispielsweise auch eine Verdünnung (H<sub>2</sub>O) möglich.

[0035] Auch die im folgenden genannten Maßnahmen oder Merkmale können, einzeln oder in beliebiger Kombination, einer weiteren Optimierung des Faserladeprozesses dienen: 45

## AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

[0036] Zufuhr von Pulp:

50

- Volumen und Massenstrom regelbar
- Temperatur regelbar in einem Bereich von etwa 5°C bis etwa 95°C
- Stoffdichte regelbar in einem Bereich von etwa 15% bis etwa 40%, vorzugsweise von etwa 20% bis etwa 25%
- pH-Wert regelbar von etwa 10 bis etwa 13.

55

[0037] Calciumcarbonat (CaCO) im Reaktor:

60

- Kristalltypen: romboedrisch, skalenoedrisch, rosettenartig, sphärisch, nadelförmig, prismenförmig, aragonitisch, plättförmig, GCC und ähnliche
- Reaktion unter etwa 0,1 bis etwa 20 bar
- Temperatur von etwa -10° bis etwa 250°C
- Verweilzeit von etwa 1 Minute bis etwa 1 Stunde

[0038] Fluffing:

65

- dient der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche
- einsetzbar vor und/oder nach und/oder in einem jeweiligen Reaktor bzw. den Reaktoren

# DE 100 33 978 A 1

- Spaltweite von etwa 0,1 bis etwa 100 mm, vorzugsweise einstellbar
- Energieeintrag in einen Bereich von etwa 5 kWh/t bis etwa 200 kWh/t

## [0039] Refining:

- 5 - vor und/oder nach und/oder in einem jeweiligen Reaktor bzw. den Reaktoren bzw. dem "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß

## Druckbehälter oder Reaktor (\*) / Verweilpulper nach Reaktor (\*\*):

- 10 - (\*) Kristalltypen: romboedrisch, skalenoedrisch, rosettenartig, sphärisch, nadelförmig, prismenförmig, aragonitisch, plättförmig, GCC und ähnliche  
- (\*) Reaktion unter etwa 0,1 bis etwa 20 bar  
- (\*\*) Temperatur in einem Bereich von etwa -10° bis etwa 250°C
- 15 - (\*) pH-Wert von etwa 5,5 bis etwa 10,5 regelbar  
- (\*\*) Stoffdichte etwa 0,1% bis etwa 15%  
- (\*\*) CO<sub>2</sub>-Zugabe  
- (\*\*) Verweilzeit

## 20 [0040] CaCO<sub>3</sub>-Anteil am Pulp:

- Bei einem zugrundeliegenden Massenanteil von etwa 1% bis etwa 70% des Füllstoffs, etwa 1% bis etwa 60% an den Fasern angelagerter Füllstoff, der Rest freies FLPCC in der Suspension.

## 25 [0041] Fluffer ≈ Refiner

### Bezugszeichenliste

- 10 Vorrichtung zum Beladen von Fasern  
30 12<sub>i</sub> Reaktor  
14 Fluffer  
16 Redner  
18 Tank  
20 Refiner

### 35 Patentansprüche

1. Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt wird und daß die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren (12<sub>i</sub>) mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird.
- 40 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12<sub>i</sub>) in Reihe geschaltet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12<sub>i</sub>) parallel geschaltet ist.
- 45 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren (12<sub>i</sub>) vorgesehen ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Überwachung und/oder Regelung der chemischen Reaktion der pH-Wert der Faserstoffsuspension gemessen wird und daß dieser pH-Wert in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 einstellbar ist.
- 50 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Aschegehalt der Faserstoffsuspension in einem Bereich von etwa 1% bis etwa 70% regelbar ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid gasförmig zugeführt wird.
- 55 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des zugeführten Kohlendioxids in einem Bereich von etwa -20° bis etwa 100°C einstellbar ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Weisse als Indikator für die Regelung der chemischen Reaktion herangezogen wird.
- 60 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert, der Ascheanteil und/oder der Anteil an Calciumcarbonat als Regelgröße bei der Regelung der chemischen Reaktion herangezogen wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch wenigstens einen der folgenden Schritte:
  - Prüfung von Teilreaktionen
  - Zu- und/oder Abschaltung von Teilreaktoren
  - Variationen der Betriebsparameter in den Teilreaktoren
- 65 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Druckregelung im Bereich von etwa 0,1 bar bis etwa 20 bar vorgesehen ist.

# DE 100 33 978 A 1

13. Vorrichtung (10) zum Beladen von in einer Faserstoffssuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der hervorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrere Reaktoren (12<sub>i</sub>) umfaßt, in denen die mit Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid versetzte Faserstoffssuspension mit reinem Kohlendioxid oder mit einem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagbar ist.

5

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12<sub>i</sub>) in Reihe geschaltet ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12<sub>i</sub>) parallel geschaltet ist.

16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren (12<sub>i</sub>) vorgesehen ist.

10

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

